

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

GALLIUM NITRIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT AND MANUFACTURE THEREOF

Patent Number: JP4163970
Publication date: 1992-06-09
Inventor(s): KOTAKI MASAHIRO; others: 02
Applicant(s): TOYODA GOSEI CO LTD; others: 02
Requested Patent: ☐ JP4163970
Application Number: JP19900290058 19901027
Priority Number(s):
IPC Classification: H01L33/00
EC Classification:
Equivalents: JP2696095B2

Abstract

PURPOSE: To lower an operating voltage and to improve emitted blue light intensity by realizing a light emitting element having novel p-n junction of gallium nitride compound semiconductor and an electrode leading structure concentrations.

CONSTITUTION: A light emitting diode 10 has a sapphire board 1, and a buffer layer 2, a high carrier concentration n<+> type layer 3, a low carrier concentration n-type layer 4 and a p-type layer 5 are sequentially formed thereon. An electrode 7 connected to the layer 5 and an electrode 8 connected to the layer 3 are formed, and both are subjected to dielectric isolation due to a groove 9. The emitted light intensity of the diode 10 thus constructed is improved to specific value magnification as compared with that in which an i-type layer is connected to an n-type layer. Further, a driving voltage is lowered by introducing a p-type layer, and its irregularity is small. Thus, the p-n junction is realized to lower the driving voltage and to improve light emitting efficiency and luminance.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

公開特許公報(A) 平4-163970

⑪ Int.Cl.³

識別記号

庁内整理号

⑫ 公開 平成4年(1992)6月9日

H 01 L 33/00

C

8934-4M

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑬ 発明の名称 窒化ガリウム系化合物半導体発光素子及びその製造方法

⑭ 特 願 平2-290058

⑮ 出 願 平2(1990)10月27日

⑯ 発 明 者 小 滝 正 宏 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地 豊田合成株式会社内

⑰ 発 明 者 赤 崎 勇 愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内

⑱ 発 明 者 天 野 浩 愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし) 名古屋大学内

⑲ 出 願 人 豊田合成株式会社 愛知県西春日井郡春日町大字落合字長畑1番地

⑳ 出 願 人 名古屋大学長 愛知県名古屋市千種区不老町(番地なし)

㉑ 出 願 人 新技術事業団 東京都千代田区永田町2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 藤 谷 修

明 細 書

1. 発明の名称

窒化ガリウム系化合物半導体発光素子及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(Ⅰ) n型窒化ガリウム系化合物半導体 ($Al_xGa_{1-x}N$; $0 < x < 1$) から成る n 層と、

前記 n 層に接合し、p 型不純物がドーピングされた後、電子線が照射されることにより p 型を示す窒化ガリウム系化合物半導体 ($Al_xGa_{1-x}N$; $0 < x < 1$) から成る p 層と、

前記 p 層の上面から前記 n 層に至るまで前記 p 層に形成された孔を透り前記 n 層と接合し、前記 p 層の上面に形成された、前記 n 層のための第 1 の電極と、

前記 p 層の上面であって、前記 p 層上面から前記 n 層に至るまで前記 p 層に形成された溝によって分離された前記第 1 の電極と反対側領域において形成された前記 p 層のための第 2 の電極と

を有する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

(Ⅱ) p 型不純物がドーピングされた後、電子線が照射されることにより p 型を示す窒化ガリウム系化合物半導体 ($Al_xGa_{1-x}N$; $0 < x < 1$) から成る p 層と、

前記 p 層に接合し、n 型窒化ガリウム系化合物半導体 ($Al_xGa_{1-x}N$; $0 < x < 1$) から成る n 層と、

前記 n 層の上面から前記 p 層に至るまで前記 n 層に形成された孔を透り前記 p 層と接合し、前記 n 層の上面に形成された、前記 p 層のための第 1 の電極と、

前記 n 層の上面であって、前記 n 層上面から前記 p 層に至るまで前記 n 層に形成された溝によって分離された前記第 1 の電極と反対側領域において形成された前記 n 層のための第 2 の電極と

を有する窒化ガリウム系化合物半導体発光素子。

(Ⅲ) n 型窒化ガリウム系化合物半導体 ($Al_xGa_{1-x}N$; $0 < x < 1$) から成る n 層上に、p 型不純物のドーピングされた窒化ガリウム系化合物半導体 ($Al_xGa_{1-x}N$; $0 < x < 1$) から成る i 層を形成し、

その i 層に電子線を照射することにより p 層電

型を示すp層を形成し、

前記p層の上面から前記n層に至るまで、前記n層に対する電極を形成するための孔と、その孔を分離する壁とを、前記p層に形成し、

前記孔の周囲の前記p層上において前記孔を通り前記n層と接合する前記n層のための電極と、前記壁によって分離された前記p層の上面において前記p層のための電極とを形成する

ことから成る窒化ガリウム系化合物半導体 (Al_xGa_{1-x} ; $x=0$ を含む) 発光素子の製造方法。

(4) p型不純物のドーピングされた窒化ガリウム系化合物半導体 (Al_xGa_{1-x} ; $x=0$ を含む) から成るi層を形成し、

そのi層に電子線を照射することによりp型を示すp層を形成し、

そのp層上に、n型窒化ガリウム系化合物半導体 (Al_xGa_{1-x} ; $x=0$ を含む) から成るn層を形成し、

前記n層の上面から前記p層に至るまで、前記p層に対する電極を形成するための孔と、その孔を分離する壁とを、前記n層に形成し、

n導電型のGa系化合物半導体から成るn層を成長させ、そのn層の上にp型不純物を添加して半絶縁性のGa系化合物半導体から成るi層を成長させた製造をとっている(特開昭62-119196号公報、特開昭63-188977号公報)。

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記製造の発光ダイオードの発光強度は未だ十分ではなく、改良が望まれている。

又、窒化ガリウム系化合物半導体は、p型の不純物をドーピングしても、p導電型にならず、半絶縁体(i型)であった。

本発明者らは、研究を重ねた結果、窒化ガリウム系化合物半導体において、p導電型の半導体を導くことに成功した。

この結果、発光効率の高いpn接合を実現することが可能となった。

しかしながら、同一面側から、p層及びn層の電極を取り出す構造とする場合には、p層が導電性の半導体であるため、一方の層の電極を他方の層に対して電気的に絶縁することが必要となった。

前記孔の周囲の前記n層上において前記孔を通り前記p層と接合する前記p層のための電極と、前記壁によって分離された前記n層の上面において前記n層のための電極とを形成する

ことから成る窒化ガリウム系化合物半導体 (Al_xGa_{1-x} ; $x=0$ を含む) 発光素子の製造方法。

3. 発明の簡単な説明

【産業上の利用分野】

本発明は青色から紫外領域発光の窒化ガリウム系化合物半導体発光素子及びその製造方法に関する。

【従来技術】

従来、青色の発光ダイオードとしてGa系化合物半導体を用いたものが知られている。そのGa系化合物半導体は直接遷移であることから発光効率が高いこと、光の3原色の1つである青色を発光色とすること等から注目されている。

このようなGa系化合物半導体を用いた発光ダイオードは、サファイア基板上に直接又は窒化アルミニウムから成るバッファ層を介在させて、

本発明は、この問題を解決するものであり、窒化ガリウム系化合物半導体の新選なpn接合と電極の取り出し構造を有した発光素子を実現することにより、動作電圧の低下と青色の発光強度を向上させることを目的としている。

【問題を解決するための手段】

本発明は、窒化ガリウム系化合物半導体 (Al_xGa_{1-x} ; $x=0$ を含む) で、pn接合を形成することと、p層又はn層のうち何れか上層にある層から両層の電極を取り出す構造を要旨としている。

まず、窒化ガリウム系化合物半導体でp層を形成するには、窒化ガリウム系化合物半導体の気相成長時にp型の不純物をドーピングして半絶縁体のi層を形成する。そのi層に電子線を照射することによりp型の半導体であるp層が得られる。

このp層をn層に接合させることで、pn接合が得られる。

p層とn層のうち、上層に両電極が設けられる。下層に対する電極は、上層に下層に至る孔を形成し、この孔を通して上層表面に形成される。

又、上層には、この孔及びこの孔を通して形成された下層の電極を電気的に絶縁分離するための膜が形成される。そして、その膜で分離され、他の電極と反対側の電極に上層に対する電極が形成される。

尚、p層のドーピング元素は、例えば、マグネシウム(Mg)である。Mgを単にドーピングした場合には、i層(半絶縁)となる。このi層の層に電子線を照射することで、p型に酸化させることができる。電子線の照射条件としては、一例であるが、加速電圧1kV~50kV、照射電流0.1 μ A~10 μ Aである。

【作用及び発明の効果】

上記のように、pn接合が実現できたので、動作電圧を低下させることができ、発光効率及び発光強度を向上させることができた。又、上記のように、膜を上層に設けたので、下層の電極を上層に対して電気的に絶縁分離することができた。

このような、構造をとることで、pn接合を有し、上層に両電極の形成されたパンプ接合(フェ

ースダウン)の発光素子が実現できた。

【実施例】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

第1図において、発光ダイオード10は、サファイア基板1を有しており、そのサファイア基板1に500ÅのAlNのバッファ層2が形成されている。そのバッファ層2の上には、順に、膜厚約2.2 μ mのGaInから成る高キャリア濃度n⁺層3と膜厚約1.5 μ mのGaInから成る低キャリア濃度n層4が形成されており、更に、低キャリア濃度n層4の上に膜厚約0.2 μ mのGaInから成るp層5が形成されている。そして、p層5に接続するアルミニウムで形成された電極7と高キャリア濃度n⁺層3に接続するアルミニウムで形成された電極8とが形成されている。電極8と電極7とは、膜9により電気的に絶縁分離されている。

次に、この構造の発光ダイオード10の製造方法について説明する。

上記発光ダイオード10は、有機金属化合物気

相成長法(以下「MOCVD」と記す)による気相成長により製造された。

用いられたガスは、H₂とキャリアガスH₂とトリメチルガリウム(Ga(CH₃)₃) (以下「TMG」と記す)とトリメチルアルミニウム(Al(CH₃)₃) (以下「TMA」と記す)とシリラン(SiH₄)とシクロペンタジエニルマグネシウム(Mg(C₅H₅)₂) (以下「CP₂Mg」と記す)である。

まず、有機洗浄及び熱処理により洗浄したa面を主面とする単結晶のサファイア基板1をMOCVD装置の反応室に設置されたサセプトに設置する。

次に、常圧でH₂を流速2 ℓ /分で反応室に流しながら温度1100℃でサファイア基板1を気相エッチングした。

次に、温度を400℃まで低下させて、H₂を20 ℓ /分、H₂を10 ℓ /分、TMAを1.8 $\times 10^{-4}$ セル/分で供給してAlNのバッファ層2が約500Åの厚さに形成された。

次に、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、H₂を20 ℓ /分、H₂を10 ℓ /分、TMGを1.7

$\times 10^{-4}$ セル/分、H₂で0.86ppmまで希釈したシリラン(SiH₄)を200 μ l/分の割合で30分間供給し、膜厚約2.2 μ m、キャリア濃度 1.5×10^{19} /cm³のGaInから成る高キャリア濃度n⁺層3を形成した。

続いて、サファイア基板1の温度を1150℃に保持し、H₂を20 ℓ /分、H₂を10 ℓ /分、TMGを1.7 $\times 10^{-4}$ セル/分の割合で20分間供給し、膜厚約1.5 μ m、キャリア濃度 1×10^{19} /cm³のGaInから成る低キャリア濃度n層4を形成した。

次に、サファイア基板1を900℃にして、H₂を20 ℓ /分、H₂を10 ℓ /分、TMGを1.7 $\times 10^{-4}$ セル/分、CP₂Mgを3 $\times 10^{-4}$ セル/分の割合で3分間供給して、膜厚0.2 μ mのGaInから成るi層5を形成した。この状態では、i層5は絶縁体である。

次に、反射電子顕微鏡装置を用いて、このi層5に一般に電子線を照射した。電子線の照射条件は、加速電圧10kV、照射電流1 μ A、ビームの移動速度0.2 μ m/sec、ビーム径60 μ m ϕ 、真空度 2.1×10^{-6} Torrである。この電子線の照射により、

i 層 5 は抵抗率は $10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上の絶縁体から低抵抗率 $40 \Omega \cdot \text{cm}$ の p 型電型半導体となった。このようにして、p 型電型を示す p 層 5 が得られる。

このようにして、第 2 図に示すような多層構造のウエハが得られた。

以下に述べられる第 3 図から第 7 図は、ウエハ上の 1 つの素子のみを示す断面図であり、実際は、この素子が連続的に繰り返されたウエハについて、処理が行われ、その後、各素子毎に切断される。

第 3 図に示すように、p 層 5 の上に、スパッタリングにより SiO₂ 層 11 を 2000 Å の厚さに形成した。次に、その SiO₂ 層 11 上にフォトリソスト 12 を塗布した。そして、フォトリソグラフにより、p 層 5 において、高キャリア濃度 n⁺ 層 3 に至るように形成される孔 15 に対応する電極形成部位 A とその電極形成部を p 層 5 の電極と絶縁分離する溝 9 を形成する部位 B のフォトリソストを除去した。

次に、第 4 図に示すように、フォトリソスト 12 によって覆われていない SiO₂ 層 11 をフッ化水

素酸系エッチング液で除去した。

次に、第 5 図に示すように、フォトリソスト 12 及び SiO₂ 層 11 によって覆われていない部位の p 層 5 とその下の低キャリア濃度 n 層 4 と高キャリア濃度 n⁺ 層 3 の上面一部を、真空度 0.04 Torr、高周波電力 0.44 W/cm²、CCl₄/F₂ ガスを 10 cc/分の割合で供給しドライエッチングした後、Al でドライエッチングした。この工程で、高キャリア濃度 n⁺ 層 3 に対する電極取出しのための孔 15 と絶縁分離のための溝 9 が形成された。

次に、第 6 図に示すように、p 層 5 上に覆っている SiO₂ 層 11 をフッ化水素酸で除去した。

次に、第 7 図に示すように、試料の上全面に、Al 層 13 を露着により形成した。これにより、孔 15 には、高キャリア濃度 n⁺ 層 3 に電気的に接続された Al 層 13 が形成される。

そして、その Al 層 13 の上にフォトリソスト 14 を塗布して、フォトリソグラフにより、そのフォトリソスト 14 が高キャリア濃度 n⁺ 層 3 及び p 層 5 に対する電極部が露出するように、所定形状に

パターン形成した。

次に、第 7 図に示すようにそのフォトリソスト 14 をマスクとして下層の Al 層 13 の露出部を銅酸系エッチング液でエッチングした。この時、絶縁分離のための溝 9 に露着された Al 層 13 は、完全に除去される。次に、フォトリソスト 14 をアセトンで除去し、高キャリア濃度 n⁺ 層 3 の電極 8、p 層 5 の電極 7 が露された。

その後、上記の如く処理されたウエハは、各素子毎に切断され、第 1 図に示す p-n 構造の窒化ガリウム系発光素子を得た。

このようにして製造された発光ダイオード 10 の発光強度を測定したところ 10 mcd であった。これは、単純に i 層とキャリア濃度 $5 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 、厚さ 4 μm の n 層とを接続した従来の発光ダイオードに比べて、発光強度が 10 倍に向上した。

更に、i 層を使用したときの駆動電圧 (10 mA) が 10~15 V とばらついていたのが p 層導入により 7 V 程度と低くなり、ばらつきも少なくなった。

又、発光面を観察した所、発光点の数が増加し

ていることも観察された。

尚、比較のために、低キャリア濃度 n 層 4 のキャリア濃度を各種変化させた上記試料を製造して、発光強度及び発光スペクトラムを測定した。その結果を、第 8 図に示す。

キャリア濃度が増加するに連れて、発光強度が減少し、且つ、発光波長が赤色側に位置することが分かる。このことは、ドーピング元素のシリコンが p 層 5 に不純物元素として拡散または混入するためであると思われる。

尚、上記実施例で用いたマグネシウム Mg のドーピングガスは、上述のガスの他、メチルシクロペンタジエニルマグネシウム $\text{Mg}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}$ を用いても良い。

又、上記実施例では、n 層を高キャリア濃度 n⁺ 層 3 と低キャリア濃度 n 層 4 の二重層構造としたが、単層の n 層で構成しても良い。

二重層構造にすると、単層 n 層の場合に比べて発光強度が向上した。

又、二重層構造の場合には、上記低キャリア濃

度 n 層4のキャリア濃度は $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ で膜厚は $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ が望ましい。キャリア濃度が $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以上となると発光強度が低下するので望ましくなく、 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以下となると発光量子の直列抵抗が高くなりすぎ電圧を渡すと発熱するので望ましくない。又、膜厚が $2 \mu\text{m}$ 以上となると発光量子の直列抵抗が高くなりすぎ電圧を渡すと発熱するので望ましくなく、膜厚が $0.5 \mu\text{m}$ 以下となると発光強度が低下するので望ましくない。

更に、高キャリア濃度 n^+ 層3のキャリア濃度は $1 \times 10^{17} \sim 1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ で膜厚は $2 \sim 10 \mu\text{m}$ が望ましい。キャリア濃度が $1 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ 以上となると結晶性が悪化するので望ましくなく、 $1 \times 10^{18} / \text{cm}^3$ 以下となると発光量子の直列抵抗が高くなりすぎ電圧を渡すと発熱するので望ましくない。又、膜厚が $10 \mu\text{m}$ 以上となると基板が亀裂するので望ましくなく、膜厚が $2 \mu\text{m}$ 以下となると発光量子の直列抵抗が高くなりすぎ電圧を渡すと発熱するので望ましくない。

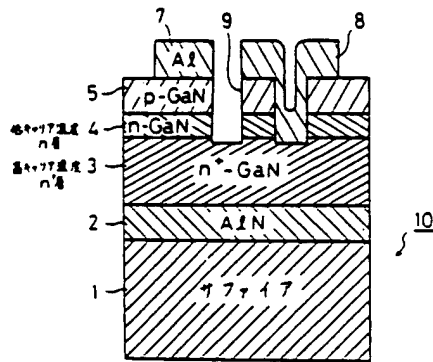
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の具体的な一実施例に係る発光ダイオードの構成を示した構成図、第2図乃至第7図は同実施例の発光ダイオードの製造工程を示した断面図、第8図は低キャリア濃度 n 層のキャリア濃度と発光強度及び発光波長との関係を示した測定図である。

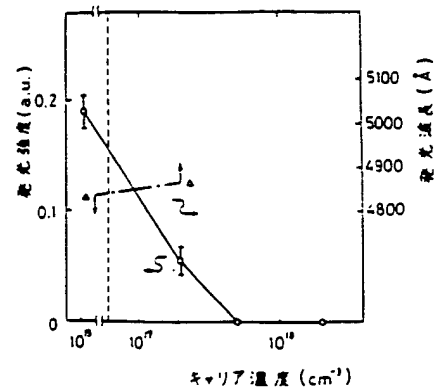
- 1 0 ……発光ダイオード 1 ……サファイア基板
2 ……バッファ層 3 ……高キャリア濃度 n^+ 層
4 ……低キャリア濃度 n 層 5 …… p 層
7, 8 ……電極 9 ……溝 10 ……凡

特許出願人 豊田合成株式会社
特許出願人 名古屋大学長
特許出願人 新技術事業団
代理人 弁理士 藤谷 修

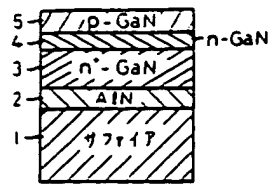
第1図



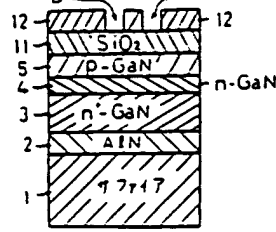
第8図



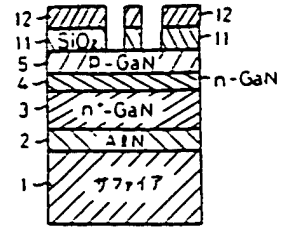
第2図



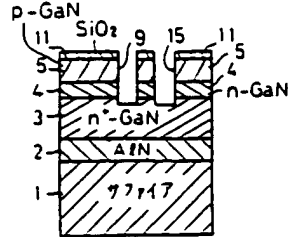
第3図



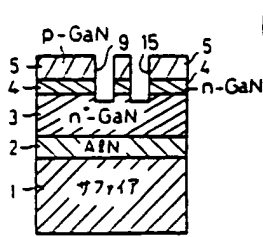
第4図



第5図



第6図



第7図

